

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-116202

(43)公開日 平成11年(1999)4月27日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 01 B 3/38  
H 01 M 8/06

識別記号

F I

C 01 B 3/38  
H 01 M 8/06

G

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全6頁)

(21)出願番号

特願平9-283305

(22)出願日

平成9年(1997)10月16日

(71)出願人 000000099

石川島播磨重工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72)発明者 濱田 行貴

東京都江東区豊洲3丁目1番15号 石川島  
播磨重工業株式会社東二テクニカルセンタ  
一内

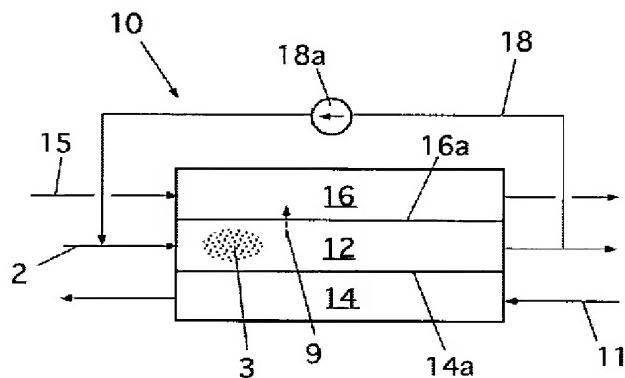
(74)代理人 弁理士 堀田 実 (外1名)

(54)【発明の名称】 加圧改質装置

(57)【要約】

【課題】 運転温度を高めることなく、加圧下において高い改質効率を得ることができる加圧改質装置を提供する。

【解決手段】 改質触媒3が充填されかつ原料ガス2が供給される改質室12と、改質室との間を熱伝導板14aで仕切られかつ高温ガスが供給される加熱室14と、改質室との間を水素分離膜16aで仕切られかつスイープガス15が供給される透過室16とからなり、これにより、改質室内で原料ガスを水素を含む改質ガスに改質し、発生した水素を水素分離膜を通して透過室からスイープガスと共に排出する。スイープガス流量は、改質室の水素分圧が透過室より常に高くなるように設定される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 改質触媒が充填されかつ水蒸気を含む炭化水素ガスが供給される改質室と、改質室との間を熱伝導性の高い薄板で仕切られかつ高温ガスが供給される加熱室と、改質室との間を水素分離膜で仕切られかつスイープガスが供給される透過室とからなり、これにより、改質室内で炭化水素ガスを水素を含む改質ガスに改質し、発生した水素を水素分離膜を通して透過室からスイープガスと共に排出する、ことを特徴とする加圧改質装置。

【請求項2】 前記改質室の圧力は透過室より高く保持され、かつスイープガスの流量は改質室の水素分圧が、透過室より常に高くなるように設定される、ことを特徴とする請求項1に記載の加圧改質装置。

【請求項3】 前記水素分離膜は、温度約400°C以上に保持された膜厚数μmのバラジウム合金膜である、ことを特徴とする請求項1又は2に記載の加圧改質装置。

【請求項4】 更に、改質室を通過したガスを改質室の入口側に戻すリサイクルラインを備える、ことを特徴とする請求項1又は2に記載の加圧改質装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、加圧下で高い改質率を維持する加圧改質装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 溶融炭酸塩型燃料電池は、高効率、かつ環境への影響が少ないなど、従来の発電装置にはない特徴を有しており、水力・火力・原子力に続く発電システムとして注目を集め、現在世界各国で鋭意研究開発が行われている。特に天然ガスを燃料とする溶融炭酸塩型燃料電池を用いた発電設備では、図5に模式的に示す天然ガス等の原料ガスを水素を含むガスに改質するために改質器が用いられる。改質器は、隔壁で分離された燃焼室C<sub>0</sub>と改質室R<sub>e</sub>からなり、燃焼室C<sub>0</sub>で燃料ガス1（例えば燃料電池からのアノード排ガス）を燃焼させ、その熱で改質室R<sub>e</sub>を加熱し、その内部に充填された改質触媒3により改質室を流れる原料ガス2を水素を含むガス4（以下、改質ガスという）に改質するようになっている。

【0003】かかる改質器として、従来のプラント用のチューブラー型を発展させたものとしては、特公平3-35778号、特公平5-9362号、特開昭62-27303号等が燃料電池用として既に提案されている。

【0004】一方、上述した従来のチューブラー改質器とは全く異なる構成のプレート改質器が本願出願人から既に提案され一部で用いられている。このプレート改質器は、図6の原理図に例示するように、改質室R<sub>e</sub>と燃焼室C<sub>0</sub>をそれぞれ平板状に構成して交互に積層したものであり、この燃焼室C<sub>0</sub>には、粒子状の燃焼触媒5が平板状に充填され、外部マニホールド6a、6bから供

給される燃料ガス1と燃焼用空気7とが、図に破線で示すように流れ、燃焼触媒5の作用により反応（燃焼）して発熱し、燃焼排ガス8が反対側の外部マニホールド6cから排出される。一方、改質室R<sub>e</sub>には、粒子状の改質触媒3が同様に平板状に充填され、外部マニホールド6dから供給される原料ガス2が、図に実線で示すように流れ、改質触媒3の作用により原料ガス2を改質し、改質ガス4が、反対側の外部マニホールド6eから排出されるようになっている。

10 【0005】更に、図6の燃料室C<sub>0</sub>を高温ガスが流れる加熱室Hに置き換え、別の独立した燃焼器（例えば触媒燃焼器）からこの加熱室Hに高温の燃焼排ガスを供給する燃焼器別置きのプレート改質器も開発されている。かかるプレート改質器はチューブラー改質器と比較すると、体積当たりの伝熱面積が大きく、非常に小型軽量にできる特徴を有しており、燃料電池用ばかりでなく、その他の分野（例えば水素製造等）への適用が要望されている。

## 【0006】

20 【発明が解決しようとする課題】 上述したプレート改質器において、運転圧力の高圧化はプラント効率の向上とコンパクト化に有効である。このため、プレート改質器の運転圧力を燃料電池の運転圧力に併せて、数atm程度まで高めることが望まれている。しかし、メタンの改質反応は、 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$ .. (式①) の主反応式で表され、反応によりモル数（体積）が増加する反応であるため、高圧力化により平衡定数が低くなり、従って改質率が低下する問題点がある。

30 【0007】一方、改質温度の上昇で改質率の改善を図ることは原理的には可能であるが、プレート改質器では、隔壁の温度制限から、改質温度を高くすると、高価で加工性の悪い耐熱材料（例えばセラミックス材）を用いる必要が生じ、実用的ではない。

【0008】本発明はかかる問題点を解決するために創案されたものである。すなわち、本発明の目的は、運転温度を高めることなく、加圧下において高い改質効率を得ることができる加圧改質装置を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、改質触媒が充填されかつ水蒸気を含む炭化水素ガスが供給される改質室と、改質室との間を熱伝導性の高い薄板で仕切られかつ高温ガスが供給される加熱室と、改質室との間を水素分離膜で仕切られかつスイープガスが供給される透過室とからなり、これにより、改質室内で炭化水素ガスを水素を含む改質ガスに改質し、発生した水素を水素分離膜を通して透過室からスイープガスと共に排出する、ことを特徴とする加圧改質装置が提供される。

【0010】この構成により、水素分離膜で改質室と透過室の隔壁が構成されるので、改質室で改質された改質ガス中の水素がその場で水素分離膜を通して選択的に分

離されるので、水素濃度が低下し、改質室におけるメタン改質反応（式①）が促進され、比較的低い温度でも、平衡定数に制限されずに高い改質率を達成することができる。

【0011】本発明の好ましい実施形態によれば、前記改質室の圧力は透過室より高く保持され、かつスイープガスの流量は改質室の水素分圧が、透過室より常に高くなるように設定される。この構成により、改質室の水素分圧が透過室より低い場合に生じる逆透過を回避し、水素の透過率を高めると共に、改質率を高めることができる。

【0012】前記水素分離膜は、温度約400°C以上に保持された膜厚20μm以上のパラジウム合金膜である、ことが好ましい。この構成により、水素分離膜による水素の選択分離を安定して行うことができる。

【0013】更に、改質室を通過したガスを改質室の入口側に戻すリサイクルラインを備えることが好ましい。この構成によりリサイクルラインを介して改質ガスの一部を改質器の入口側にリサイクルすることにより、改質室内の水素分圧を高め、水素分離膜における膜透過速度を高めることができる。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施形態を図面を参照して説明する。なお、各図において共通する部分には同一の符号を付して使用する。図1は、本発明による加圧改質装置の構成図である。この図において、本発明の加圧改質装置10は、水蒸気を含む炭化水素ガス（原料ガス2）が供給される改質室12と、高温ガス11が供給される加熱室14と、スイープガス15が供給される透過室16とからなる。改質室12、加熱室14及び透過室16は、改質室12を中心にして両側に加熱室14と透過室16が位置した状態で、複数が積層され、前述したプレート改質器を構成するようになっている。

【0015】使用する炭化水素ガスは、例えばメタンを主成分とする都市ガスである。また、高温ガス11は、燃焼器（図示せず）から供給される燃焼ガスであるのがよい。更に、スイープガス15は、水蒸気或いは窒素ガスであるのがよい。

【0016】図1において、改質室12には改質触媒3が充填されている。また、加熱室14と改質室12との間は熱伝導性の高い薄板14a（熱伝導板）で仕切られている。この熱伝導板14aは、気密性を有する金属板、例えば耐熱鋼板、銅合金、ステンレス等であるのがよい。更に、透過室16と改質室12との間は水素分離膜16aで仕切られている。この水素分離膜16aは、温度約400°C以上に保持された膜厚数μmのパラジウム合金膜であり、透過性を有するセラミックス等の表面に設けられ、耐圧性を有するようになっているのがよい。

【0017】図1において、本発明の加圧改質装置10は、更に、改質室12を通過したガス（改質ガス）を改質室の入口側に戻すリサイクルライン18を備えている。このリサイクルライン18には、リサイクルプロア18aが設けられ、必要な流量の改質ガスを上流側に戻せるようになっている。更に、改質室12の圧力は透過室16より高く保持され、かつスイープガス15の流量は改質室12の水素分圧が、透過室16より常に高くなるように設定又は制御されている。

10 【0018】上述した構成により、改質室12内で炭化水素ガス2を水素を含む改質ガスに改質し、発生した水素を水素分離膜16aを通して透過室16からスイープガス15と共に排出することができる。スイープガス15として水蒸気を用いる場合には、これを凝縮分離することにより、純度の高い水素ガスを得ることができる。また、窒素ガス等をスイープガスとして用い、これを加圧ポンプ等で加圧してそのまま燃料電池のアノード側に供給してもよい。

【0019】図2は、水素分離膜の原理図である。パラジウム及びパラジウム合金膜が水素を選択的に透過する特性を有していることが知られている。この水素透過機構は、以下のように考えられている。

- ①水素分子がパラジウム膜に吸着する。
- ②吸着水素分子が水素原子に解離する。吸熱反応なので、膜を加熱するか、原料ガスを加熱して用いると容易に原子状水素を膜の表面で作り得る。
- ③水素原子がイオン化しプロトンとエレクトロンに分かれれる。原子状水素はプロトン（陽子）とエレクトロン（電子）であり、パラジウムは最外周殻に電子が2個不足しているので、容易に水素の電子を奪いとることができます。
- ④プロトンがパラジウムの表面から裏面へと拡散する。この移動のためには表面／原料ガス側の水素濃度（水素分圧）が裏面／精製水素側の水素濃度（水素分圧）よりも大きくなければならない。
- ⑤裏面に到達したプロトンがパラジウム膜面でエレクトロンと再結合して水素原子となる。
- ⑥水素原子が結合して水素分子となる。パラジウム膜面の触媒能力によって分子状に会合される。
- ⑦水素分子がパレット膜より脱着する。以上の過程を経て水素が透過する。

【0020】このようにプロトンの状態となり得る水素のみがパラジウム膜を透過することから、このような状態となり得ない他の分子はパラジウム膜を透過できない。見かけ上、水素が原子状で透過するので、原子篩（Atomic Sieves）とも言われている。パラジウム膜の水素透過速度は、圧力、温度、膜厚などの因子によって変化するが、分圧差が大きいほど、温度が高いほど、膜厚が薄いほど透過量が大きい。

【実施例】図3は、本発明の加圧改質装置における水素分離特性を示す解析結果であり、透過室圧力が1atm、改質室圧力が3atm、水素分離膜の膜厚が $20\mu m$ の場合における（A）水素分圧分布と（B）水素透過流量分布を示している。図3（A）において、横軸は入口からの距離、縦軸は水素分圧であり、実線は透過室、破線は改質室を示している。また、対になった実線と破線のうち、上側の対は、スイープガスがない場合、中間の対はスイープガス/メタンの流量比が1の場合、下側の対はその比が3の場合である。

【0022】また、図3（B）において、縦軸は水素透過量の全体量であり、図中の3本の曲線は、下から、スイープガスがない場合、スイープガス/メタン流量比が1の場合、その比が3の場合を示している。

【0023】図3の（A）（B）の解析結果から、スイープガスがない場合（上側）は、 $X=0.2m$ 付近までは改質室の水素分圧が透過室の水素分圧より低いために逆透過が起こり、水素透過流量がマイナスとなることがわかる。また、スイープガス流量を増加することにより、透過側の水素分圧が下がり、水素透過量の全体量が増大することがわかる。

【0024】従って、改質室の圧力を透過室より高く保持し、かつスイープガスの流量を改質室の水素分圧が、透過室より常に高くなるように設定又は制御することにより、改質室の水素分圧が透過室より低い場合に生じる逆透過を回避し、水素の透過率を高めると共に、改質率を高めることができることがわかる。

【0025】図4は、本発明の加圧改質装置の改質率と水素回収率を示す解析結果であり、（A）はスイープガス/メタン流量比と改質率との関係、（B）は改質出口温度と改質率の関係を示している。図4（A）から、スイープガス流量を増大させることにより、改質率及び回収率が向上することがわかる。これはスイープガス流量を増大することにより透過側の水素分圧が下がるためと考えられる。更に、この図から、従来の改質器における特性とは逆に、改質室圧力上げることにより改質率が上昇することがわかる。これは、改質室圧力を上げることにより平衡改質率は下がるが、改質室の水素分圧が上昇するからであると考えられる。

【0026】更に、図4（B）から、改質出口温度を上げることにより改質率及び水素透過流量の両方が上昇することがわかる。一方、水素回収率は改質出口温度によらず90～93%程度の比較的高い値を維持することができる。従って、パラジウム膜を用いて、約550°C付近において改質率約93%、水素回収率約92%を達成することができる。

【0027】なお、本発明は上述した実施形態に限定されず、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々に変更できることは勿論である。

【0028】

【発明の効果】上述したように、本発明の構成により、改質室で改質された改質ガス中の水素がその場で水素分離膜を通して選択的に分離されるので、水素濃度が低下し、改質室における改質反応が促進され、比較的低い温度でも、平衡定数に制限されずに高い改質率を達成することができる。

【0029】また、改質室の圧力を透過室より高く保持し、かつスイープガスの流量を改質室の水素分圧が、透過室より常に高くなるように設定することにより、改質室の水素分圧が透過室より低い場合に生じる逆透過を回避し、水素の透過率を高めると共に、改質率を高めることができる。更に、改質室を通過したガスを改質室の入口側に戻すリサイクルラインを備えることにより、リサイクルラインを介して改質ガスの一部を改質器の入口側にリサイクルすることにより、改質室内の水素分圧を高め、水素分離膜における膜透過速度を高めることができる。

【0030】従って、本発明の加圧改質装置は、プレート改質器の運転温度を高めることなく、加圧下において高い改質効率を得ることができる等の優れた効果を有する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による加圧改質装置の構成図である。

【図2】水素分離膜の原理図である。

【図3】本発明の加圧改質装置における水素分離特性を示す解析結果である。

【図4】本発明の加圧改質装置の改質率と水素回収率を示す解析結果である。

【図5】従来の改質器の模式的構成図である。

【図6】従来のプレート改質器の原理図である。

#### 【符号の説明】

1 燃料ガス

2 原料ガス（プロセスガス）

3 改質触媒

4 改質ガス

5 燃焼触媒

6a～6e 外部マニホールド

7 燃焼用空気

8 燃焼ガス

9 水素ガス

10 加圧改質装置

11 高温ガス

12 改質室

14 加熱室

14a 熱伝導板

15 スイープガス

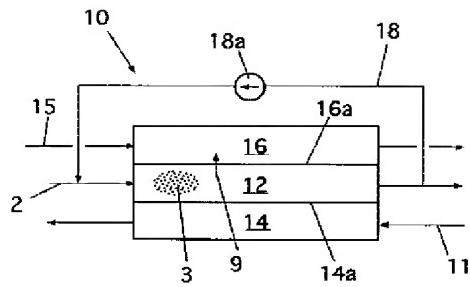
16 透過室

16a 水素透過膜

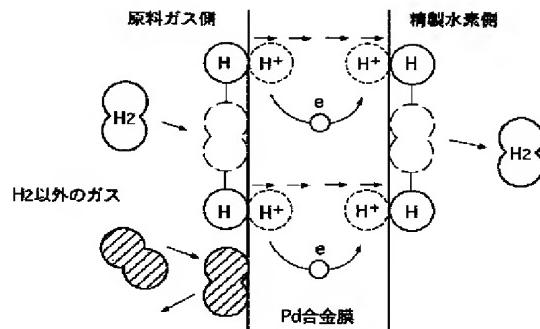
18 リサイクルライン

18a リサイクルプロア

【図1】

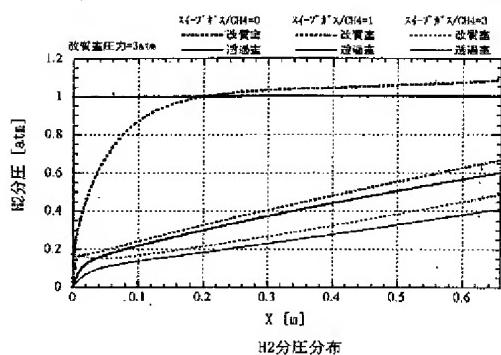


【図2】



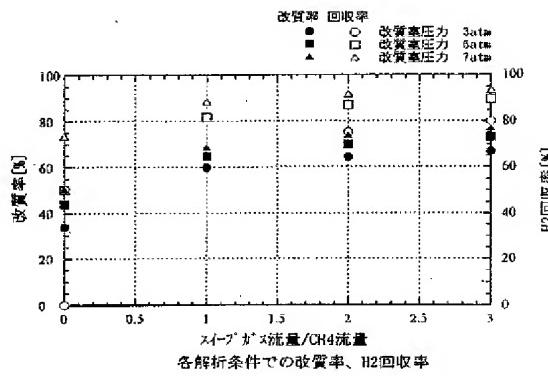
【図3】

(A)

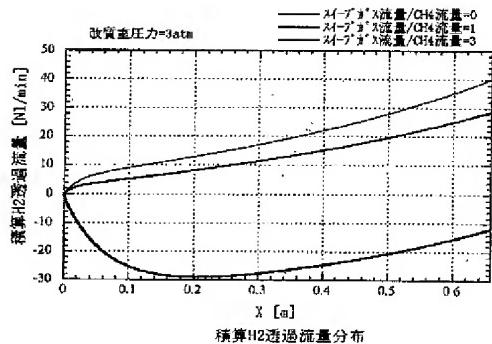


【図4】

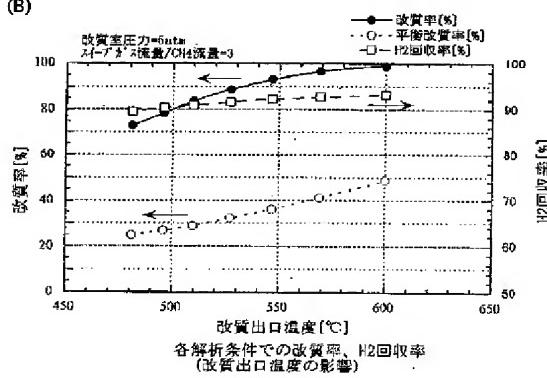
(A)



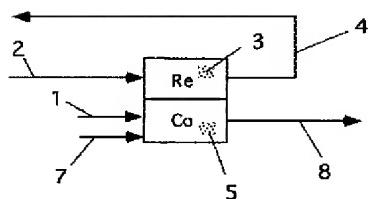
(B)



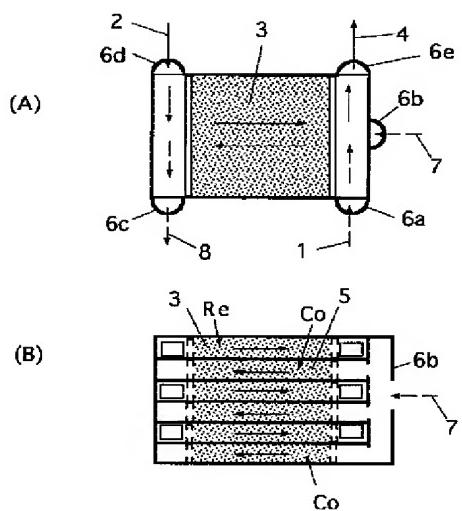
(B)



【図5】



【図6】



**PAT-NO:** JP41116202A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 11116202 A  
**TITLE:** PRESSURE REFORMING DEVICE  
**PUBN-DATE:** April 27, 1999

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
HAMADA, YUKITAKA	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD	N/A

**APPL-NO:** JP09283305

**APPL-DATE:** October 16, 1997

**INT-CL (IPC):** C01B003/38 , H01M008/06

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a pressure reforming device capable of attaining high reforming efficiency under pressure without increasing the operation temp.

**SOLUTION:** The pressure reforming device is composed of a reforming chamber 12, where a reforming catalyst 3 is filled and a gaseous starting material 2 is supplied, a heating chamber 14, where the heating chamber is separated from the reforming section by a thermal conductive plate 14a and a high temp. gas is supplied, and a permeating chamber 16, where the permeating chamber is separated from the reforming chamber by a hydrogen separation membrane 16a and a sweeping gas 15 is supplied, and as a result, the gaseous starting material is reformed into a reformed gas containing hydrogen in the reforming chamber and the generated hydrogen is passed through the hydrogen separation membrane and

discharged with the sweeping gas from the permeating chamber. The flow rate of the sweeping gas is setted so that the hydrogen partial pressure in the reforming chamber is constantly higher than in the permeating chamber.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO